

⑯ REPUBLIQUE FRANCAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

PARIS

⑯ N° de publication :
(A utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

2.119.159

⑯ N° d'enregistrement national
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

70.46294

⑯ BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

⑯ Date de dépôt 22 décembre 1970, à 16 h 50 mn.
Date de la décision de délivrance..... 10 juillet 1972.
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. - «Listes» n. 31 du 4-8-1972.

⑯ Classification internationale (Int. Cl.) B.27 k 3/00//E 04 b 1/00.

⑯ Déposant : FIBROPLACIM. Société Civile, résidant en France.

⑯ Titulaire : *Idem* ⑯

⑯ Mandataire : Brevatome.

⑯ Procédé et produit de protection des matériaux de construction contre la dégradation
biologique.

⑯ Invention de : Michel Leveau.

⑯ ⑯ ⑯ Priorité conventionnelle :

La présente invention a pour objet un procédé de protection des matériaux de construction contre la dégradation biologique par les micro-organismes, les mousses et les insectes.

La prolifération de micro-organismes (bactéries, champignons, algues, etc...) à la surface des matériaux de construction (ciment, béton, amiante-ciment, pierre, ardoise, plâtre, bois, panneaux de particules, etc...), pose de nombreux problèmes. Par exemple, les micro-organismes peuvent former à la surface de ces matériaux des taches ou traînées de couleurs variables, d'un aspect peu flatteur. On remarque souvent la présence de telles taches ou traînées sur les façades des bâtiments de béton ou de pierre exposées à l'humidité, ou soumises à des ruissellements d'eau.

De plus, les micro-organismes peuvent intervenir, généralement en association avec des agents atmosphériques, dans les phénomènes de dégradation profonde tels que la "maladie de la pierre", qui frappe très souvent les monuments anciens. Les dégradations provoquées peuvent aller pratiquement jusqu'à la destruction complète de l'édifice, si des mesures ne sont pas prises pour la combattre.

On sait par ailleurs que les matériaux de couverture se recouvrent fréquemment de mousses qui nuisent à leur aspect et sont gênantes en ce qu'elles entretiennent à leur surface une humidité permanente.

Il est connu également que le bois et les panneaux de particules, maintenus à un taux d'humidité élevé, sont attaqués plus ou moins rapidement par les micro-organismes, et finissent par perdre toute résistance mécanique. Ces matériaux sont également attaqués par certains insectes (termites, vers de bois ...) qui peuvent leur faire subir de graves dommages.

D'autre part, la présence de colonies microbiennes à la surface ou dans la masse des matériaux de construction est très gênante dans certains locaux industriels (brasseries, laiteries, distilleries, etc...) ainsi que dans les hôpitaux et locaux sanitaires, où elles peuvent constituer de dangereux foyers d'infection.

Pour remédier à ces inconvénients, on a déjà essayé

COPY

de protéger les matériaux de construction soit par un revêtement de peinture ou un enduit contenant un produit biocide, soit par imprégnation, dans le cas d'un matériau poreux, au moyen d'un produit du même genre en solution, soit, 5 dans le cas d'un matériau fabriqué par durcissement d'une pâte aux grains plus ou moins fins, par incorporation de ce produit dans la pâte avant solidification. Ces procédés comportent un certain nombre d'inconvénients.

En effet, la durée de la protection apportée 10 par un film de peinture ou un enduit contenant un produit toxique ne dépasse pas celle du film ou de l'enduit; elle peut donc être assez brève. D'autre part, ce procédé a un domaine d'action limité en ce sens qu'on ne peut pas utiliser de matériaux de construction à l'état brut.

15 La protection apportée par imprégnation au moyen d'une solution de produit biocide est également assez limitée car ce produit présent à la surface du matériau peut être entraîné par le ruissellement de l'eau, ce qui, outre l'inconvénient résultant de l'élimination du produit biocide peut présenter des dangers pour l'homme et les animaux qui viendraient 20 en contact avec la solution de ce produit, lequel est le plus souvent très毒ique, ou détruit par les rayons ultra-violets. Par ailleurs, ce procédé est coûteux car il implique, lorsque 25 le produit biocide est appliqué sous forme de solution aqueuse, un séchage onéreux. De même, lorsqu'il est appliqué en solution dans des solvants volatils, il exige une consommation plus ou moins importante de ceux-ci sans bénéfice du point de vue de la protection du matériau.

Enfin, la protection apportée par incorporation 30 du produit biocide dans un matériau pâteux avant son durcissement, ou dans l'eau de gâchage, par exemple dans le cas d'un mortier, se heurte à plusieurs difficultés. En effet, le produit biocide peut réagir avec le milieu (par suite de la présence de chaux libre dans le cas des produits à base 35 de ciment ou de celle de catalyseurs alcalins dans le cas de panneaux de particules à liant de résines, etc...). Ceci interdit l'emploi, pour la protection de certains matériaux, de produits biocides qui sont par ailleurs très actifs. D'autre part, dans le cas d'un produit solide, si, pour des raisons 40 d'économie, on fixe le taux d'incorporation dans le matériau

COPY

de construction à une valeur faible, il est souvent difficile de le répartir dans la masse de façon homogène, ce qui comporte le risque que certaines parties ne soient pas protégées. Au contraire si l'on veut incorporer une grande quantité de produit 5 biocide, la protection devient onéreuse, et les propriétés organoleptiques et mécaniques du matériau risquent de s'en trouver affectées. De plus, un autre inconvénient est dû au fait que les produits biocides, comme on l'a dit précédemment, sont généralement toxiques pour l'homme, ce qui rend leur manipulation 10 dangereuse et exige de grandes précautions, surtout s'ils se présentent sous forme de liquide volatil ou de poudre fine.

Dernier inconvénient: les procédés classiques de protection contre les microorganismes impliquent une composition constante de la substance ou du mélange microbicide. Il peut en 15 résulter des effets d'accoutumance, les microorganismes devenant peu à peu résistants aux agents microbicides présents.

La présente invention a pour objet un procédé de protection des matériaux de construction correspondant mieux que ceux de l'art antérieur aux exigences de la pratique, notamment 20 en ce qu'il évite dans une large mesure les inconvénients rappelés ci-dessus. En particulier, ce procédé simple et rapide conduit à une protection durable et efficace des matériaux de construction contre l'attaque biologique.

A cet effet, le procédé considéré se caractérise 25 en ce qu'il consiste à incorporer à un matériau de construction et sous forme divisée, une substance inerte vis-à-vis du matériau et constituant une matrice de support pour un agent biocide, cette matrice étant choisie de façon telle que l'agent soit libéré progressivement dans la masse du matériau.

30 Selon la nature des organismes contre lesquels on veut protéger le matériau, ledit agent biocide est constitué par une substance telle qu'un insecticide, un fongicide, un algicide, un bactéricide, etc... ou par un mélange de ces substances.

Dans la description qui suit, on désignera 35 cet agent par le terme de produit biocide, étant bien entendu que cette désignation peut englober les substances rappelées ci-

COPY

dessus, et en général tout produit destiné à combattre l'attaque biologique.

Une caractéristique avantageuse du procédé selon l'invention réside en ce que ladite matrice est choisie de telle sorte qu'elle libère l'agent biocide très progressivement et dans la quantité strictement nécessaire à la protection du matériau. Cette libération s'effectue soit par diffusion lente de l'agent biocide vers la surface de la matrice, soit par extraction lente de l'agent biocide par l'eau ou par tout autre liquide de ruissellement, soit par dissolution lente de la substance contenant l'agent biocide, s'accompagnant d'une mise en liberté progressive de celui-ci.

Quel que soit le mode de libération du produit biocide dans la matrice, le fait que celui-ci soit libéré sur une longue période de temps, présente cet avantage, que pour une même quantité de produit initialement présenté, l'effet protecteur dure beaucoup plus longtemps que lorsque celui-ci est introduit tel quel dans le matériau par les procédés antérieurement employés; en effet, le produit biocide présent à la surface du matériau est remplacé au fur et à mesure de sa destruction ou de son élimination, par exemple sous l'effet de l'eau ou du rayonnement solaire.

Un autre avantage du procédé selon l'invention réside dans le fait que la matrice peut exercer, sur le produit biocide contenu dans sa masse, un effet de protection vis-à-vis d'un milieu chimique extérieur avec lequel il peut réagir. Par exemple, dans les produits à base de ciment, une matrice convenablement choisie peut protéger le produit biocide quelle renferme pendant le temps nécessaire à la carbonatation de la chaux formée par la prise du ciment, l'effet biocide étant assuré jusque là par la forte alcalinité du milieu. Les fractions de produit biocide libérées après ce délai se trouveront alors en présence d'un milieu neutre qui ne risquera pas de les détruire.

Par ailleurs, l'utilisation d'un produit biocide incorporé dans une matrice appropriée permet d'obtenir en même temps qu'une protection efficace contre la

dégradation biologique, une imperméabilisation à l'eau ou une hydrofugation de la surface du matériau qui assure également une meilleure conservation de celui-ci. D'autre part, lorsque le produit biocide présente une toxicité notable pour l'homme, 5 son incorporation dans une matrice peut réduire dans une large mesure les risques inhérents à sa manipulation, notamment lorsque le produit biocide est un liquide volatil ou un solide en poudre fine. Il faut noter aussi que les dangers résultant de l'extraction rapide du produit biocide du matériau par 10 l'eau de ruissellement sont fortement réduits étant donné la lenteur avec laquelle celui-ci est libéré, car sa concentration dans l'eau de ruissellement n'est jamais très importante.

Enfin, l'expérience a montré que le produit biocide peut dans certaines conditions être plus actif 15 lorsqu'il est incorporé dans une matrice, notamment constituée par un polymère, même dans une proportion très faible, que lorsqu'il est à l'état pur.

Parmi les produits biocides utilisables dans le procédé conforme à l'invention, on peut citer à 20 titre d'exemples non limitatifs: des composés minéraux de certains métaux comme le cuivre, le mercure, l'étain, le baryum, le manganèse, etc... (par exemple: oxydes de cuivre, de mercure de manganèse, métaborate de baryum), des composés organo-métalliques de ces mêmes métaux (par exemple: acétate de 25 phénylmercure, oxyde d'étain tributyle, 8-quinclinate de cuivre, etc...), des dérivés de l'acide thiocarbamique (dithiocarbamate de zinc, etc...), des phénols ou des dérivés de ceux-ci, des composés organiques halogénés (dérivés halogénés du phénol, du crésol, de l'aniline, du biphenyle, etc...), à la fois 30 soufrés et halogénés (3, 4 - dichlorobenzylthiocyanate, etc...), à la fois soufrés, azotés et halogénés (halogénosulfamides), nitrés (p-nitrophénol, nitro-furane, etc...), des sels d'ammonium quaternaires, des antibiotiques (comirine, tyrothricine, etc...). Bien entendu, le choix de la substance biocide sera effectué 35 en fonction du ou des types d'organismes à combattre (bactéries actinomycètes, champignons, algues, mousses, insectes etc...). Selon le cas, on pourra également utiliser un mélange de divers produits biocides, soit pour étendre le spectre d'activité, soit pour obtenir un effet synergique. De plus, pour éviter

des phénomènes d'accoutumance, on peut disposer les divers produits microbicides contenus dans la matrice d'une façon telle qu'ils soient libérés successivement ou par alternances. Par exemple des granules de polymère soluble contenant une 5 première substance biocide seront enrobés d'une couche de polymère soluble contenant une seconde substance biocide.

Comme matrice utilisable dans le procédé conforme à l'invention, on emploie préférentiellement un polymère peu sensible à l'agression biologique. De même, on évite 10 d'incorporer des plastifiants ou adjuvants pouvant servir d'aliments aux micro-organismes. Suivant le mode de libération du produit biocide choisi, on prendra soit des polymères insolubles dans l'eau tels que par exemple les polyoléfines, les polymères vinyliques, acryliques, 15 formophénoliques, styréniques, les résines d'indène ou de coumarone, les polyesters, les époxys, les silicones, les élastomères synthétiques, soit des polymères légèrement solubles dans l'eau, qui libéreront le produit au fur et à mesure de leur dissolution, tels que par exemple l'alcool 20 polyvinyle plus ou moins réticulé, les esters cellulosiques, les acides polycarboxyliques, les polyméthacrylates, le polyacrylamide, l'acide alginique et ses sels etc....

On peut également utiliser comme matrice des gommes naturelles ou des composés qui ne soient pas des polymères tels 25 que des résines naturelles comme par exemple la colophane.

L'incorporation de la substance biocide à la matrice peut être effectuée par divers procédés, selon la nature de la substance biocide utilisée, ses propriétés physiques et chimiques, et notamment sa résistance thermique, les 30 propriétés autres que la résistance aux agents biologiques, que l'on désire éventuellement communiquer au matériau en profitant de l'incorporation de polymère, les conditions dans lesquelles doit se faire l'incorporation (en usine ou sur chantier, à froid ou à chaud, etc....).

35 Parmi les modes d'incorporation de la substance biocide à la matrice utilisables dans le procédé conforme à l'invention, on peut citer à titre d'exemples non limitatifs :

- la dissolution de la matrice et de la substance biocide dans un solvant commun, puis l'évaporation du solvant et la réduction du solide obtenu à l'état de division souhaité,

5 - la coextrusion ou la coinjection, à l'état de mélanges de poudres, de la matrice et de la substance biocide. Ce procédé est réservé aux produits biocides stables à la température de transformation de la matrice.

10 - l'incorporation sous forme de dissolution dans une résine thermodurcissable (urée-formol, phénol-formol, polyester, époxy, etc...) à l'état liquide, puis le durcissement de la résine, et le broyage de celle-ci à l'état d'une poudre de la finesse désirée,

15 - l'incorporation de la substance biocide, sous forme de dissolution dans un plastifiant, dans une résine sous forme de poudre, de dispersion aqueuse, etc...,

- la dissolution de la substance biocide dans une solution constituée d'une résine et d'un solvant, dont on imprègne ensuite le matériau,

20 - la dissolution de la substance biocide dans un monomère tel que le styrène, le méthacrylate de méthyle, l'acrylonitrile etc... que l'on introduit ensuite dans le matériau de construction par un procédé quelconque (imprégnation, pulvérisation, mélange lors du gâchage, etc...) et dont on provoque la polymérisation in situ par un moyen approprié.

25 Si le matériau a des pores de diamètre suffisant, on pourra utiliser à la place des monomères précédents, une huile siccative éventuellement additionnée d'un solvant, ou une solution de prépolymère du type thermodurcissable (phénolique, mélamine, polyester, polyuréthane, époxy, siliconates etc...). Ce dernier procédé est particulièrement intéressant lorsque le matériau à traiter se trouve déjà à l'état durci, par exemple dans le cas de la pierre de taille, du bois, des tuiles et briques, du béton durci, des crépis de ciment, etc...

35 La quantité de produit biocide à incorporer dans la matrice est choisie en fonction de son activité, de sa toxicité, de sa compatibilité avec la matrice utilisée et de la durée de protection souhaitée. On opère en général de telle sorte que la concentration en produit biocide

5 dans le matériau soit comprise entre 1 kg et 50 kg/m³. Cette concentration peut d'ailleurs ne pas être la même dans la masse du matériau et au voisinage de la surface, où le danger d'attaque par les micro-organismes est en général plus élevé.

10 Le mode d'incorporation dans le matériau de construction du polymère contenant le produit biocide dépend de la forme sous laquelle il se présente.

15 Si le polymère est sous forme de poudre, il est utilisable avec les matériaux se présentant eux-mêmes sous forme divisée à un moment quelconque de leur mise en oeuvre (mortiers, béton, amiante-ciment, plâtre, panneaux de particules, etc...). Il suffit de l'ajouter aux divers constituants lors du mélange. Si le polymère est sous forme de suspension aqueuse, on l'utilise de préférence avec les mortiers, les bétons, l'amiante-ciment et le plâtre, en l'ajoutant à l'eau de gâchage, en remplacement d'une partie de celle-ci. Si le polymère est sous forme de solution dans un solvant, on l'applique de préférence par imprégnation à la surface du produit durci.

20 Si le polymère est sous la forme d'un monomère contenant en solution le produit biocide, lequel doit être polymérisé dans la masse du matériau à protéger, on peut l'incorporer soit lors du gâchage (dans le cas du mortier, du béton, de l'amiante-ciment ou du plâtre), soit de préférence par imprégnation à la surface du produit durci. Dans certains cas, le durcissement se fera spontanément sous l'action de l'oxygène de l'air (huile de lin) ou du gaz carbonique de l'air (siliconates). Avec des monomères comme le styrène, le méthacrylate de méthyle, l'acrylonitrile, etc...) il faudra recourir aux procédés connus de polymérisation par voie chimique ou par irradiation.

25 Dans le cas de la polymérisation par voie chimique, le monomère doit être additionné d'un catalyseur approprié (par exemple peroxyde de benzoyle). Il y a lieu de s'assurer de la compatibilité entre ce catalyseur et l'agent biocide utilisé, et en particulier de tenir compte du fait que certains composés métalliques accélèrent la réaction de décomposition des peroxydes. Le plus souvent, le durcissement exige un apport de chaleur: en usine on peut chauffer le matériau

imprégné au moyen d'une rampe à rayons infrarouges.

Sur chantier, et dans le cas de matériaux d'origine minérale, on peut par exemple porter le matériau à 60-80°C, avant l'imprégnation, au moyen d'une lampe à souder, d'une rampe à gaz, ou encore d'une rampe à rayons infrarouges. Dans le cas de la polymérisation par irradiation, celle-ci peut se faire notamment au moyen d'une bombe au cobalt 60. Cette méthode est de préférence mise en oeuvre dans le cas d'éléments préfabriqués imprégnés en usine.

Si l'on souhaite, pour des raisons économiques, limiter la protection du matériau de construction à une zone proche de sa surface, laquelle est en général plus exposée que l'intérieur du matériau à l'attaque par les agents biologiques, on peut employer divers procédés. Quand le produit biocide est appliqué sous forme d'une dissolution dans un monomère dont on imprègne la surface du matériau, la profondeur de pénétration peut être réglée, dans ce cas, en faisant varier la durée de l'imprégnation, ou la viscosité du liquide. Si l'on veut agir sur cette dernière, on peut dissoudre dans le monomère une certaine proportion du polymère solide correspondant. Quand le matériau est mis en forme par moulage (béton par exemple) il suffit de garnir le fond du moule de la quantité voulue d'un béton additionné du polymère contenant le produit biocide, et de compléter immédiatement avec du béton ordinaire. Dans le cas d'un article d'amiante ciment réalisé par dépôt de couches successives d'un mélange de fibres d'amiante et de ciment sur un cylindre, on peut saupoudrer ou vaporiser le polymère contenant le produit biocide sur ces couches préalablement à leur enroulement sur le cylindre.

Comme il résulte déjà de ce qui précède, le procédé de protection conforme à l'invention peut être appliqué à un grand nombre de matériaux de construction pourvu qu'ils soient poreux, ou qu'ils se présentent sous forme pâteuse à un stade quelconque de leur élaboration.

A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer les mortiers et bétons de ciment, les bétons légers, l'amiante-ciment, le plâtre, les produits agglomérés à base de particules de bois ou de fibres végétales, et de résines, la pierre, le bois, les tuiles et briques, les matériaux

d'isolation thermique et phonique. À noter que pour ces différents matériaux, on sait que l'incorporation de polymères améliore considérablement certaines de leurs propriétés mécaniques. Le procédé considéré permet donc de combiner à cet 5 avantage déjà connu une protection efficace contre la dégradation biologique.

REVENDICATIONS

1°) Procédé de protection de matériaux de construction contre l'attaque biologique, caractérisé en ce qu'il consiste à incorporer au matériau et sous forme divisée, une substance inerte vis-à-vis du matériau et constituant une matrice de support pour un agent biocide, cette matrice étant choisie de façon telle que l'agent soit libéré progressivement dans la masse du matériau.

5 2°) Procédé de protection selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent biocide est constitué par un ou plusieurs algicides, fongicides, bactéricides, insecticides ou un mélange de ces corps.

10 3°) Procédé de protection selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on imprègne le matériau au moyen d'une solution de l'agent biocide dispersée dans un 15 milieu liquide, apte à former par solidification ultérieure la matrice de support.

4°) Procédé de protection selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on mélange à un au moins des constituants du matériau en cours de fabrication l'agent biocide contenu dans sa matrice de support sous forme solide ou dans un liquide apte à former par solidification ultérieure 20 la matrice de support.

5°) Procédé de protection selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on constitue la matrice de support au moyen d'un polymère.

25 6°) Procédé de protection selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on constitue la matrice de support au moyen d'un monomère dont la polymérisation s'effectue in situ après incorporation au matériau.

30 7°) Procédé de protection suivant les revendications 1 et 2 caractérisé en ce que la matrice contient plusieurs produits biocides qui sont libérés successivement ou par alternances.

8°) Produit industriel caractérisé en ce qu'il est constitué d'un matériau de construction incorporant dans 35 sa masse une substance sous forme divisée, inerte vis-à-vis de ce matériau et constituant une matrice de support pour un agent biocide.

9°) Produit industriel selon la revendication 8, caractérisé en ce que le matériau de construction est constitué par un mortier ou un béton de ciment, de l'amiante-ciment, du plâtre, de l'ardoise, un aggloméré de bois ou de fibres végétales et de résine, de la pierre, du bois, de l'argile cuite, un matériau d'isolation thermique ou phonique.

10 5 10°) Produit industriel selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'agent biocide est constitué par un composé du groupe comprenant des composés minéraux métalliques, des composés organométalliques, des antibiotiques, des dérivés de l'acide thiocarbamique, des phénols et leurs dérivés, des composés organiques halogénés, ou halogénés et soufrés, ou halogénés, soufrés et azotés, ou nitrés, des sels d'ammonium quaternaires.

15 15 11°) Produit industriel selon la revendication 8, caractérisé en ce que la substance inerte est constituée par un polymère insoluble dans l'eau, du groupe comprenant les polyoléfines, les polymères vinyliques, acryliques, styréniques, formophénoliques, les résines d'indène ou de coumarone, les polyesters, les epoxys, les silicones, les élastomères synthétiques.

20 20 25 12°) Produit industriel selon la revendication 8, caractérisé en ce que la substance inerte est constituée par une substance légèrement soluble dans l'eau, telle qu'un polymère du groupe comprenant l'alcool polyvinyle plus ou moins réticulé, les esters cellulosiques, les acides polycarboxyliques, les polyméthacrylates, les polyacrylamides, les acides alginiques et leurs sels, ou ^{telle} qu'une gomme ou une résine naturelle comme par exemple la copophane.

THIS PAGE BLANK (USPTO)